



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 20/26, A61L 15/16, A61F 13/15, C08L 101/14, C08K 7/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/03577</p> <p>(43) 国際公開日 1999年1月28日 (28.01.99)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03231</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月17日 (17.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/209848</td> <td>1997年7月18日 (18.07.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/227429</td> <td>1997年8月7日 (07.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/335074</td> <td>1997年11月18日 (18.11.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>高井 等 (TAKAI, Hitoshi)[JP/JP] 由岐 剛 (YUKI, Tsuyoshi)[JP/JP] 向田慎吾 (MUKAIDA, Shingo)[JP/JP] 田川大輔 (TAGAWA, Daisuke)[JP/JP] 田中健治 (TANAKA, Kenji)[JP/JP] 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP)</p>		特願平9/209848	1997年7月18日 (18.07.97)	JP	特願平9/227429	1997年8月7日 (07.08.97)	JP	特願平9/335074	1997年11月18日 (18.11.97)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 小野由己男 (ONO, Yukio) 〒534-0025 大阪府大阪市都島区片町1丁目5番13号 大手前センチュリービル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, DE, JP, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/209848	1997年7月18日 (18.07.97)	JP									
特願平9/227429	1997年8月7日 (07.08.97)	JP									
特願平9/335074	1997年11月18日 (18.11.97)	JP									
<p>(54) Title: <b>ABSORBENT COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ABSORBENT ARTICLE</b></p> <p>(54) 発明の名称 吸収剤組成物とその製造方法及び吸収性物品</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An absorbent composition having a structure comprising a water-absorbing resin (A) and a fine filler (B) contained therein, characterized by having a specific surface area larger by at least 10 % than that of the water-absorbing resin (A) not containing the fine filler (B); and a process for producing the absorbent composition involving the step of drying a polymer in an aqueous gel form to produce a water-absorbing resin (A), after a fine filler (B1) having a true density of 0.1 g/cm<sup>3</sup> or lower and a particle diameter of 1 to 200 μm is incorporated into the polymer.</p>											

(57)要約

本発明は、吸収剤組成物とその製造方法及び吸収性物品に関する。

本発明の吸収剤は、吸水性樹脂（Ａ）中に、微小フィラー（Ｂ）が内蔵された構造の吸収剤組成物であり、微小フィラー（Ｂ）が内蔵されていない吸水性樹脂（Ａ）に対し、比表面積が１０％以上向上していることを特徴とする吸収剤組成物である。また、吸水性樹脂（Ａ）を含水ゲル状重合体を経て製造する工程の乾燥前までに、真密度が $0.1\text{ g/cm}^3$ 以下で粒径が $1\sim200\text{ }\mu\text{m}$ の微小フィラー（Ｂ１）を内蔵させて乾燥する吸収剤組成物の製造方法である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	CM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## 明細書

### 吸収剤組成物とその製造方法及び吸収性物品

#### 技術分野

5 本発明は、吸収剤組成物とその製造方法及び吸収性物品に関する。

特に、吸水性樹脂中に微小フィラーが内蔵され、表面積の改善とそれに伴う吸収速度とが改善された吸収剤組成物；血液に対する吸収速度や保水量が更に改善された吸収剤組成物；これらの製造方法；及びこれらの組成物を用いた吸収性物品に関する。

10

#### 背景技術

吸水性樹脂の吸収速度はその表面積に影響される。即ち、一定質量の粒子状の吸水性樹脂では、粒子の粒径が大きいほど表面積は小さくなり水と接触する面積が小さくなるので吸収速度は遅くなる。逆に、粒径が小さくなるほど表面積は大きくなるので吸収速度は速くなる。しかし、粒径が小さすぎると、吸水性樹脂が水と接触したとき微粒子同士が水を介して会合する現象（「ままこ」と呼ばれている現象である）が生じ、逆に見かけの吸収速度は遅くなる。

15

従来、吸水性樹脂の吸収速度を向上させる方法としては、下記①～⑤などの方法が提案されている。

20

①細かい粒子状の吸水性樹脂の表面に、界面活性剤や水溶性高分子を添加して「ままこ」を防止する方法（特公平2-30336号公報）；

②吸水性樹脂の製造プロセスにおける重合原液中に、低沸点揮発性溶剤を添加し、重合熱で揮発性溶剤を気化させることにより、樹脂を多孔質化させる方法（特開昭59-18712号公報）；

25

③カルボキシル基含有吸水性樹脂とグリシジル基含有ポリオレフィン樹脂に架橋剤と熱分解型の発泡剤を混合し、加熱発泡させ、フォーム状とする方法（特開昭63-251437号公報）；

④不飽和単量体と架橋剤とを含む単量体水溶液にアミノ基含有アゾ化合物からなる発泡剤を分散させて重合し、多孔質の吸水性樹脂を得る方法（再公表特許W

〇 9・6－1 7 8 8 4 号公報)；

⑤微粒子を、水や熱溶融性樹脂バインダーを用いて造粒する方法。

しかし、①～⑤の方法は、被吸収液が尿や塩水のような低粘度の液体の場合はある程度の改良効果は認められるものの、以下のように製造面および品質面において必ずしも満足のいくものではなかった。

①の方法で得られる吸水性樹脂は、粒子が細かすぎるため、パルプ等の繊維状物と混合して吸収体とし紙おむつ等に適用した場合、細かい粒子が繊維状物から脱離しやすいと言う問題がある。更に、①の方法で得られる吸水性樹脂は、界面活性剤や水溶性高分子で処理していることから粉体流動性が悪化する問題や、微粒子が粉塵発生の原因となって作業環境を悪化させるという問題を生じることがある。

②の多孔質化させる方法では、吸収速度の向上はある程度認められるものの、低沸点揮発性溶剤を使用することから防爆型などの特殊な製造設備を必要とする。

③の熱分解型の発泡剤を用いる方法では、原料の吸水性樹脂やポリオレフィン樹脂は硬くて可撓性のない樹脂であるため、ある程度の高いガス圧になった時点でガスを一気に放出することから、発泡径が大きく、不均一な気泡となり、一定した吸収速度や吸収性能が得られにくいと言う問題がある。

④の多孔質化させる方法では、アミノ基含有アゾ化合物が分解して窒素ガスを発生する際にラジカルも同時に生成するため、吸水性樹脂の分子量低下による吸収性能の低下や水可溶性成分量の増加という問題を生じる。

⑤の微粒子をバインダーを用いて造粒させる方法では、バインダーの接着力を強くすると、吸収速度の改善効果が不十分となる。反対にバインダーの接着力を弱くすると、造粒物の機械的強度が弱くなり、スクリーフィーダーや風圧による粉体移送工程における機械的剪断や機械的摩擦によって、造粒が壊れて元の微粒子に戻ってしまうという問題を生じる。

また、血液を被吸収液とする際においては、血液は粘性が高く、血球やヘモグロビン、細胞質、タンパク成分などの高分子有機成分を含有するので、上記①～⑤の方法は必ずしも満足のいく結果を与えていない。

この血液に対する吸収倍率や保水量と吸収速度との双方を満足し、生理用ナブ

キンなどの血液吸収性物品に好適な吸水性樹脂の出現が強く望まれているのが実状である。血液に対する吸水性樹脂の吸収特性を改良する方法としては、従来、下記⑥～⑧などが提案されている。

⑥吸水性樹脂に無機酸または有機酸の塩を添加する方法（特開昭58-501

5 107号公報）；

⑦吸水性樹脂の中和塩の一部をカリウムまたはリチウム塩とする方法（特開平6-25543号公報）；

⑧吸水性樹脂にポリアミノ酸（塩）水性液を添加混合するか、あるいはポリアミノ酸（塩）および架橋剤の存在下で水溶性不飽和単量体を重合する方法（特開  
10 平7-310021号公報）。

しかし、⑥の方法では、血液の吸収速度の改良はある程度認められるものの、無機酸あるいは有機酸の塩を多量に添加しなければならないことから吸収倍率や保水量が低下するという欠点がある。

⑦の方法では、血液に対する吸収倍率はある程度向上するものの、血液の吸収  
15 速度に関しては必ずしも満足のいくレベルではない。

⑧の方法では、生理食塩水に対する吸収性能は優れるものの、血液に対する吸収倍率は6～11倍と低く、かつ吸収速度については必ずしも満足のいくレベルではない。

本発明の第1の目的は、表面積の改善及びそれに伴う吸収速度の改善された吸  
20 水性樹脂からなる吸収剤組成物を提供することである。

本発明の第2の目的は、上記①～⑤の方法における問題点が合わせて改善された吸収剤組成物を提供することである。

本発明の第3の目的は、血液に対する吸収倍率の改善及び保水量と吸収速度との双方が改善された吸収剤組成物を提供することである。

25 本発明の第4の目的は、このような吸収剤組成物を用いた吸収性物品を提供することである。

#### 発明の開示

本発明は、下記吸収剤組成物[1][2]；吸収剤組成物の製造方法[3]～[5]；

及び吸収性物品〔6〕である。

〔1〕吸収剤組成物

5 吸水性樹脂（A）中に、微小フィラー（B）が内蔵された構造の吸収剤組成物であり、微小フィラー（B）が内蔵されていない吸水性樹脂（A）に対し、比表面積が10%以上向上していることを特徴とする吸収剤組成物である。

〔2〕吸収剤組成物

前記〔1〕に記載の吸収剤組成物の表面に更に界面活性剤（C）が付与されている吸収剤組成物である。

〔3〕吸収剤組成物の製造方法

10 吸水性樹脂（A）を含水ゲル状重合体を経て製造する工程の乾燥前までに、真密度が $0.1\text{ g/cm}^3$ 以下で粒径が $1\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の微小フィラー（B1）を内蔵させて乾燥する吸収剤組成物の製造方法である。

〔4〕吸収剤組成物の製造方法

15 吸水性樹脂（A）を含水ゲル状重合体を経て製造する工程の乾燥前までに、粒径 $1\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の熱膨張性中空フィラー（B2'）を内蔵させて加熱乾燥し、吸水性樹脂（A）中に（B2'）が熱膨張してなる微小フィラー（B2）を内蔵させる吸収剤組成物の製造方法である。

〔5〕吸収剤組成物の製造方法

20 〔3〕または〔4〕に記載の製造方法で得られる組成物の表面に、さらに界面活性剤（C）を付与する吸収剤組成物の製造方法である。

〔6〕吸収性物品

前記〔1〕または〔2〕に記載の吸収剤組成物及び繊維状物からなる吸収層が、透水性部分を有する表面保護シートに包まれてなる吸収性物品である。

25

発明を実施するための最良の形態

〔吸水性樹脂（A）の具体例〕

本発明の吸収剤組成物〔1〕における吸水性樹脂（A）の代表例としては、下記①の吸水性樹脂が挙げられる。また、①以外にも下記②～④の吸水性樹脂が例示できる。

①水溶性もしくは加水分解により水溶性となるラジカル重合性単量体 (a) と、架橋剤 (b1) 及びグラフト基剤 (b2) からなる群より選ばれる 1 種以上の多官能性化合物 (b) とを重合し、必要により加水分解して得られ、架橋構造及び／又はグラフト構造を有する水不溶性水膨潤性の重合体とした吸水性樹脂；

- 5      ②粒子状のポリサッカライドの表面を架橋させて水不溶性水膨潤性の構造としたもの（例えば、グアガム、キサンタンガム、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、それらの変性物等の水溶性ポリサッカライド粒子を多官能性架橋剤を用いて表面架橋したもの）；

- 10      ③水溶性ラジカル重合性単量体を重合するにあたり、自己架橋させて水不溶性水膨潤性の重合体としたもの（例えば、自己架橋したポリアクリル酸塩）；

④水溶性ラジカル重合性単量体を重合し、必要により架橋剤の存在下で熱架橋させて水不溶性水膨潤性の重合体としたもの（例えば、アクリルアミドとアクリル酸（塩）との共重合体を熱架橋したもの）。

- 15      ①の吸水性樹脂において、単量体 (a) のうち、水溶性ラジカル重合性単量体 (a1) としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基又はリン酸基等の酸基を有する水溶性ラジカル重合性単量体 (a11)；これら酸基を有する水溶性ラジカル重合性単量体の塩 (a12)；非イオン性水溶性ラジカル重合性単量体 (a13) が挙げられる。

- 20      (a11) のうち、カルボン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、不飽和モノまたはポリカルボン酸 [(メタ) アクリル酸 (アクリル酸及び／またはメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる)、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、これらの塩など]、それらの無水物 [無水マレイン酸など] などが挙げられる。

- 25      (a11) のうち、スルホン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、脂肪酸または芳香族ビニルスルホン酸 (ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸など)、(メタ) アクリルアルキルスルホン酸、[(メタ) アクリル酸スルホエチル、(メタ) アクリル酸スルホプロピルなど]、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸 [2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など]、これらの塩などが挙げられる。

(a11)のうち、リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルロキシエチルホスフェートなど]などが挙げられる。

- 5 (a12)における塩の種類としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられ、好ましくはアルカリ金属塩、特にナトリウム塩である。

非イオン性水溶性ラジカル重合性単量体(a13)としては、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

- 10 単量体(a)のうち、加水分解により水溶性となるラジカル重合性単量体(a2)としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステル(アルキル基の炭素数1~4)、マレイン酸低級アルキルエステル(アルキル基の炭素数1~4)、ビニルアセテート等が挙げられる。

単量体(a)としては、以上例示したものうち、2種以上を併用してもよい。

- 15 また、吸水性樹脂(A)が酸基および/またはその塩を有する樹脂である場合の樹脂中の酸基の中和度は、好ましくは50~90モル%、特に60~80モル%である。この中和は重合前の単量体の段階であってもよく、重合後中和してもよい。

- 架橋剤(b1)としては、例えばエチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤(b11)、エチレン性不飽和基と反応性官能基を少なくとも一個ずつ有する架橋剤(b12)、反応性官能基を2個以上有する架橋剤(b13)などが挙げられる。

- 架橋剤(b11)の具体例としては、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジまたはトリ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、  
25 トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルなどが挙げられる。

架橋剤(b12)の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、N-メ



チロール（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

架橋剤（b13）の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリメチロール  
5 プロパン、ポリエチレンイミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

これらの架橋剤は2種類以上併用しても良い。これらのうち好ましいものは、架橋剤（b11）であり、特に好ましくは、N，N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、  
10 テトラアリロキシエタン、ペンタエリスルトールトリアリルエーテルおよびトリアリルアミンである。

グラフト基剤（b2）としては、デンプン、グアガム、キサントガム、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、それらの変性物等の水溶性ポリサッカライド、ポリビニルアルコール、ポリエステル樹脂等が挙げられる。  
15

この吸水性樹脂（A）は、架橋構造及び／又はグラフト構造を形成するため、架橋剤（b1）及びグラフト基剤（b2）からなる群より選ばれる1種以上の多官能性化合物（b）を用いている。

架橋構造を形成させる場合の架橋剤（b1）の使用量は、単量体（a）と架橋剤（b1）の合計質量に基づいて、通常0.001～5%であり、好ましくは、0.05～2%、さらに好ましくは、0.1～1%である。  
20

架橋剤（b1）の量が0.001%より少ない場合は吸水時にゾル状になり、吸水性樹脂の機能である吸水・保水能力が小さくなるとともに、水性液と接触した際に「ままこ」を生じやすくなり、見掛けの吸収速度が遅くなる。また、乾燥性が非常に悪く、生産性が非効率的である。一方、5%を超える場合は逆に架橋が強くなりすぎ、十分な吸水・保水能力を発揮しない。  
25

グラフト構造を形成させる場合のグラフト基剤（b2）の使用量は、単量体、架橋剤（b1）及びグラフト基剤（b2）の合計質量に基づいて、通常30質量%を越えない量、好ましくは、0.1～20質量%、さらに好ましくは、1～10

質量%である。

①の吸水性樹脂の具体例としては、デンプン-アクリロニトリル共重合体のケン化物、デンプン-アクリル酸塩共重合体架橋物、ポリアクリル酸塩架橋物、(メタ)アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体架橋物のケン化物、イソブチレン  
5 /無水マレイン酸共重合体の架橋物、ポリスルホン酸塩架橋物、ポリアクリル酸塩/ポリスルホン酸塩共重合体架橋物、ポリアクリル酸/ポリアクリルアミド共重合体架橋物、架橋ポリアクリルアミド及びその加水分解物、架橋ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体架橋物などが挙げられる。

吸水性樹脂(A)として好ましいものは、イオン浸透圧により多量の液を吸収・  
10 保持することができ、荷重や外力が加わっても離水の少ないカルボキシル基の塩および/またはカルボキシル基を有する重合性単量体を主構成成分とする吸水性樹脂であり、更に好ましくは、デンプン-アクリル酸塩共重合体架橋物およびポリアクリル酸塩架橋物である。

上記吸水性樹脂(A)の具体例においても、中和塩の形態である場合の塩の種類  
15 および中和度については、好ましくはアルカリ金属塩、さらに好ましくはナトリウム塩およびカリウム塩であり、酸基に対する中和度は、好ましくは50~90モル%、さらに好ましくは60~80モル%である。

①の吸水性樹脂を得るため、単量体(a)及び多官能性化合物(b)を重合する重合系に、必要により各種添加剤、連鎖移動剤(例えば、チオール化合物など)、  
20 界面活性剤等を添加しても差し支えない。

吸水性樹脂(A)を製造する際の重合方法は特に限定されず、水溶液重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法、噴霧重合法、光重合法、放射線重合法などが挙げられる。好ましい重合方法は、ラジカル重合開始剤を使用して水溶液重合する方法である。この場合のラジカル重合開始剤の種類、ラジカル重合条件についても  
25 特に限定はなく、通常通りでよい。

#### [微小フィラー(B)の具体例]

本発明の吸収剤組成物[1]は、吸水性樹脂(A)中に、微小フィラー(B)が内蔵された構造の吸収剤組成物である。

この微小フィラー（B）としては、例えば、真密度が $0.1 \text{ g/cm}^3$ 以下で、  
粒径が $1 \sim 200 \mu\text{m}$ の微小フィラー（B1）及び粒径 $1 \sim 150 \mu\text{m}$ の熱膨張性  
中空フィラー（B2'）が熱膨張してなる微小フィラー（B2）が挙げられ、微小フ  
ィラー（B1）と微小フィラー（B2）とが任意の比率で共に吸水性樹脂（A）中  
5 に内蔵されていてもよい。

微小フィラー（B1）の真密度は通常 $0.1 \text{ g/cm}^3$ 以下、好ましくは $0.08 \text{ g/cm}^3$ 以下、特に好ましくは $0.01 \sim 0.06 \text{ g/cm}^3$ である。

（B）の真密度が $0.1 \text{ g/cm}^3$ より大きい場合、吸収剤組成物の体積増加  
が小さく、表面積増加も小さいため、得られる吸収剤組成物の吸収速度向上の効  
10 果が乏しい。

真密度とは、例えば ACCUPYC 1330 PYCNOMETER によって測定される値である。  
具体的な測定操作の例は次の通りである。

PYCNOMETER には、バルブで連結された2つの部屋（chamber）、すなわち cell  
chamber と expansion chamber とがあり、それぞれの体積は $V(c)$ 、 $V(e)$ で  
15 示す。cell chamber 内で、試料質量（W）を量り（この試料の体積をVとする）、  
expansion chamber につながるバルブは閉じ、cell chamber 内の圧力は $P(1)$   
に固定する。また、その時の expansion chamber の圧力は $P(a)$ である。そし  
て expansion chamber につながるバルブを開栓し両方の chamber に行き渡った圧  
力 $P(2)$ を測定する。バルブを開く前後のそれぞれの chamber の体積と圧力か  
20 ら試料体積が求まり、次式によって真密度が算出されるものである。

$$\text{真密度} = W/V = W/[V(c) + V(e) \times \{P(a) - P(2)\} / \{P(1) - P(2)\}]$$

（B1）の粒径は、通常 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらに好  
ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。（B）の粒径が $200 \mu\text{m}$ より大きい場合、本発  
明の製造方法[3]において、（A）の含水ゲルへ（B）を配合する際の均一性に  
25 乏しくなり、得られる吸収剤組成物の吸収速度の向上効果が乏しくなる場合があ  
り好ましくない。一方、 $1 \mu\text{m}$ より小さい場合、（A）の含水ゲルへ（B1）を配  
合する際、（B1）同士の凝集が起こりやすく均一性に乏しくなる。

（B1）の材質は特に限定されず、有機系、無機系のいずれであってもよい。

有機系材質の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポ

リー-p-キシリレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、ポリブタジエン、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、熱可塑性ポリウレタン、  
5 ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリアセタール、セルロース誘導体などが挙げられる。これらの樹脂を構成する単量体を2種以上共重合して得られるものも挙げられる。

無機系材質の例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。

10 これらは2種以上併用してもよい。これらのうちで好ましいものは有機材質であり、更に好ましくは、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリルである。

(B1)の形状は、特に限定されず、中空状、多孔質状などが挙げられる。好ましい形状は中空状である。

15 本発明における微小フィラー(B1)の具体的な例としては、例えば、松本油脂株式会社製のマツモトマイクロスフェア F-50E、日本フェライト株式会社製のエクспанセル 551DE、461DE、091DEなどである。これらは2種以上併用してもよい。

一方、吸水性樹脂(A)中に、微小フィラー(B2)が内蔵された構造の吸収剤  
20 組成物における(B2)は、粒径1~150 $\mu$ mの熱膨張性中空フィラー(B2')が熱膨張してなる微小フィラーである。

熱膨張性中空フィラー(B2')としては、例えば、空隙中にガスまたは揮発性化合物を含有する微小中空樹脂が挙げられる。

この微小中空樹脂において外壁を形成する樹脂の種類としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ-p-キシリレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、ポリブタジエン、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピ

レンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、ポリアセタールなどが挙げられ、これらの樹脂を構成する単量体を2種以上共重合して得られるものも挙げられる。また、これらは2種以上併用してもよい。

これらの樹脂の種類のうちで好ましいものはポリアクリレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリルである。

(B2')の膨張開始温度は外壁を形成する樹脂の軟化温度や、空隙に存在するガスの種類、揮発性化合物の種類によって種々変化させることができるが、好ましくは60～150℃であり、一方、最大膨張温度は好ましくは80～180℃である。さらに好ましくは膨張開始温度が70～120℃、最大膨張温度が90～150℃である。

膨張開始温度が60℃未満の場合、本発明の製造方法において、含水ゲルの冷却が必要となる場合があり非効率的である。一方、膨張開始温度が150℃より高い場合、本発明の製造方法[4]において、加熱乾燥工程で含水ゲル状態の(A)の水分蒸発が先行して進行するため、(B)が膨張を開始する時点では含水ゲルの可撓性が低下していることがあるため、膨張効率が低下することがある。

最大膨張温度が80℃未満、あるいは180℃を越える場合においても上記と同様の現象を生じることがあることから好ましくない。

(B2')の中空部の空隙に含まれるガスまたは揮発性化合物の例としては、常圧における沸点が150℃以下、好ましくは沸点が120℃以下、さらに好ましくは100℃以下の化合物である。沸点が150℃より大きいと本発明の製造方法において、(B2')の熱膨張開始温度が高くなり、高い温度で加熱処理しなければならず非経済的である。また熱膨張が不十分となって、得られる吸収剤組成物の吸収速度の向上効果が乏しくなる場合がある。

(B2')の空隙に含まれるガスまたは揮発性化合物としては、例えば、イソブタン、イソペンタン、石油エーテル、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、ブチレン、塩化メチレンなどが挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。

好ましいものはイソブタン、イソペンタン、n-ブタン、n-ペンタン、石油

エーテルである。

(B2')の粒径については特に限定はないが、通常1～150 $\mu$ m、好ましくは1～100 $\mu$ m以下である。(B2')の粒径が150 $\mu$ mより大きい場合あるいは1 $\mu$ mより小さい場合、本発明の製造方法[4]において、(A)の含水ゲルへの(B2')の配合の均一性に乏しくなり、得られる吸収剤組成物の吸収速度の向上効果が乏しくなる場合があり好ましくない。

(B2')の体積膨張倍率は10倍以上、特に30倍以上が好ましい。(B2')の体積膨張倍率が10倍未満では(A)の膨張率が低いため、得られる吸収剤組成物の吸収速度の向上効果が乏しくなる場合がある。

10 本発明における熱膨張性中空フィラー(B2')の具体例としては、松本油脂製薬株式会社製のマツモトマイクロスフェア F-20、F-30、F-40、F-50、F-80S、F-82、F-85、F-100、F-30VS、F-80GS、F-80VS、F-100SS、F-1300、F-1400など；  
15 並びに、日本フェライト株式会社製のエクспанセル820、642、551、461、051、091などが挙げられ、これらは2種以上併用してもよい。

#### [(A)と(B)の比率]

本発明の吸収性組成物[1]において、(A)と(B)の質量比は、好ましくは100:(0.05～10)、さらに好ましくは100:(0.1～7)、さらに  
20 は100:(0.5～5)である。(B)が0.05より少ないと吸収速度の向上効果が乏しく、一方、10を超えると吸収速度の向上は図れるが、体積増加が大きくなりすぎて、得られる吸収剤組成物粒子の機械的強度が弱くなる傾向にあり、かつ得られる吸収剤組成物の加圧下における吸収速度の向上効果が乏しくなる傾向にある。

25

#### [吸収剤組成物[1]の製造方法]

本発明の吸収剤組成物[1]は、例えば、微小フィラー(B1)を用いる製造方法[3]又は熱膨張性中空フィラー(B2')を用いる製造方法[4]により得られる。

製造方法〔3〕では吸水性樹脂（A）を含水ゲル状重合体を経て製造する工程の乾燥前までに、微小フィラー（B1）を内蔵させて乾燥し、吸収剤組成物を得る。

製造方法〔3〕の実施態様としては、微小フィラー（B1）を内蔵する吸水性樹脂（A）の含水ゲルを乾燥し、吸収剤組成物を得る方法が挙げられる。この実施態様は、乾燥する前に吸水性樹脂（A）が形成されている場合であるが、他の態様としては、乾燥する段階ないし、乾燥時や乾燥後、熱架橋や表面架橋法により吸水性樹脂を形成させることも可能である。

本発明の製造方法〔3〕において、微小フィラー（B1）は、吸水性樹脂（A）の重合前から乾燥前までのいずれかの段階において配合される。好ましくは、

（A）の重合後から乾燥前までの段階の含水ゲル状重合体に添加して混練する方法である。なぜなら、含水ゲル状態の（A）に（B1）を添加した方が、吸水性樹脂粒子内部に（B1）が含有されるため吸収速度の向上効果が高くなるからである。

（B1）は粉末、水スラリー、水分散液のいずれの形態にしても添加可能であるが、均一性と得られる吸収剤組成物の吸収速度の向上効果を高めるためには、水スラリーあるいは水分散液にして添加し、含水ゲル中に均一に添加するのが好ましい。

また、（A）の含水ゲルと（B1）との配合物における含水率は、（A）の固形分に対し、2～10倍であることが好ましい。2倍未満であると混練時における均一性が低くなり、得られる吸収剤組成物の吸収速度の向上効果が乏しくなる場合がある。10倍より高いと乾燥に要する時間が長くなって非経済的である。

含水ゲル状態の（A）に（B1）を配合し、均一分散させるための混練装置としては、従来から公知の装置を使用できる。具体的な装置の例として、双腕型ニーダー、インターナルミキサー（バンバリーミキサー）、セルフクリーニング型ミキサー、ギアコンバウンダー、スクリュウ型押し出し機、スクリュウ型ニーダー、ミンチ機などが挙げられる。これらは複数個を組み合わせ使用することもできる。

（B1）を添加した含水ゲル状配合物の乾燥温度は、通常60～230℃、好ましくは100～200℃、特に105～180℃である。乾燥温度が60℃未満の場合、乾燥に非常に長くの時間を必要とし経済的ではなく、一方、230℃を

超える場合は、副反応や樹脂の分解などが起こることがあり、吸収性能と吸収速度の低下を招く。

含水ゲル状態の(A)と(B1)との配合物を乾燥する装置は通常の装置でよく、例えば、ドラムドライヤー、平行流バンド乾燥機(トンネル乾燥機)、通気バンド乾燥機、噴出流(ノズルジェット)乾燥機、箱型熱風乾燥機、赤外線乾燥機などが挙げられる。特に熱源は限定されない。これらの乾燥機は複数個を組み合わせ

5 5 使用することもできる。

乾燥後、粉碎及び粒度調整して得られる、(B1)が内蔵された吸収剤組成物粒子の表面近傍を、カルボキシル基等の酸基および/またはその塩基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する架橋剤で表面架橋して本発明の吸収剤組成物と

10 10 することができる。

このような表面架橋型の吸収剤組成物は、常圧下だけでなく荷重下においても吸収性能と吸収速度に優れ、かつゲル強度も大きくなるので、本発明に好適である。

15 15 表面架橋に使用する架橋剤としては、例えば、ポリグリシジルエーテル化合物(エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルなど);ポリオール化合物(グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなど);ポリアミン化合物(エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど);ポリアミン系樹脂(ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン樹脂など)、アルキレンカーボネイト、アジリジン化合物、ポリイミン化合物などが挙げられる。好ましくは、比較的低い温度で表面架橋が行なえるという点で、ポリグリシジルエーテル化合物およびポリアミン系樹脂である。

20 20

25 25 表面架橋における架橋剤の量は、架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能などにより種々変化させることができるため特に限定はないが、吸収剤組成物に対して、通常0.001~3質量%、好ましくは0.01~2質量%、さらに好ましくは0.05~1質量%である。架橋剤の量が0.001質量%未満では架橋処理を行わない吸水性樹脂と性能面で大差はない。一方、3質量%を越え



ると、吸収倍率や保水性が低下する傾向にあり好ましくない。

含水ゲル状態の(A)と(B1)との配合物中に、必要により添加剤や増量剤として、残存モノマー低減剤(例えば、亜硫酸ナトリウム、過酸化水素など)、抗菌剤(例えば、第4級アンモニウム塩化合物、クロルヘキシジン化合物、金属塩系抗菌剤など)、防腐剤、芳香剤、消臭剤、着色剤、酸化防止剤、シリカ、ゼオライト等を添加してもよい。これらの添加剤は含水ゲル状配合物の乾燥工程中または乾燥後に添加することもできる。

この吸収剤組成物の見掛け密度は真密度が低い(B1)を含有するため、(B1)を配合しない場合に比べて、その配合量次第で最小約1/3に至る迄の範囲で低下したものである。そのため単位重量当りの表面積が飛躍的に増大し、吸収速度が向上する。

一方、製造方法[4]は吸水性樹脂(A)を含水ゲル状重合体を経て製造する工程の乾燥前迄に、熱膨張性中空フィラー(B2')を内蔵させて加熱乾燥し、吸水性樹脂(A)中に(B2')が熱膨張してなる微小フィラー(B2)を内蔵させた吸収剤組成物を得る方法である。

製造方法[4]の実施態様としては、熱膨張性中空フィラー(B2')を内蔵する吸水性樹脂(A)の含水ゲルを加熱乾燥し、吸水性樹脂(A)中に上記微小フィラー(B2)を内蔵させた吸収剤組成物を得る方法が挙げられる。この実施態様は、加熱乾燥する前に吸水性樹脂(A)が形成されている場合であるが、他の態様としては、加熱乾燥する段階ないし加熱乾燥時や加熱乾燥後、熱架橋や表面架橋法により吸水性樹脂を形成させることも可能である。

本発明の製造方法[4]において、(B2')は、吸水性樹脂(A)の重合前、即ち重合用原材料の混合等の調整段階から乾燥前までのいずれかの段階において配合される。好ましくは、(A)の重合後から乾燥前までの段階の含水ゲル状重合体に添加して混練する方法である。なぜなら、含水ゲル状態の(A)は膨張するのに適度の可撓性を有しており、さらにその後の乾燥工程での加熱により体積膨張させて表面積を増加させることができるからである。また、(A)の重合後から乾燥前までの段階の含水ゲル状重合体に(B)を配合する際、架橋剤(例えば、ポリグリシジルエーテル化合物など)を併用することにより、さらに均一な体積膨

膨張を行わせることができる。

(B2') は粉末、水スラリー、水分散液のいずれの形態にしても添加可能であるが、均一な膨張と得られる吸収剤組成物の吸収速度の向上効果とを高めるためには、水スラリーあるいは水分散液にして添加し、含水ゲル中に均一に添加する  
5    のが好ましい。

また、(A) の含水ゲルと (B2') との配合物における含水率は、(A) の固形分に対し 2 ～ 10 倍であることが好ましい。2 倍未満であると膨張倍率が低くなり、得られる吸収剤組成物の吸収速度の向上効果が乏しくなる場合がある。10 倍より高いと乾燥に要する時間が長くなって非経済的である。

10    含水ゲル状態の (A) に (B2') を配合し、均一分散させるための混練装置としては、前記に例示した本発明の製造方法 [3] において (A) に (B1) を配合し、均一分散させるための混練装置と同様のものが使用できる。

(B2') を添加した含水ゲル状配合物の加熱乾燥温度は、通常 60 ～ 230℃、好ましくは 100 ～ 200℃、特に 105 ～ 180℃である。乾燥温度が 60℃  
15    未満の場合、乾燥に非常に長くの時間を必要とし経済的ではなく、一方、230℃を超える場合は、副反応や樹脂の分解などが起こることがあり、吸収性能と吸収速度の低下を招く。

含水ゲル状態の (A) と (B2') との配合物を加熱乾燥する装置は、通常のものでよく、例えば、ドラムドライヤー、平行流バンド乾燥機 (トンネル乾燥機)、  
20    通気バンド乾燥機、噴出流 (ノズルジェット) 乾燥機、箱型熱風乾燥機、赤外線乾燥機などが挙げられる。

(B2') の空隙部に可燃性の化合物が含まれる場合は直火型の熱源は好ましくないが、不燃性の化合物の場合については、特に熱源は限定されない。これらの乾燥機は複数個を組み合わせ使用することもできる。

25    必要により、加熱乾燥後、粉碎及び粒度調整して得られる吸収剤組成物粒子の表面近傍をカルボン酸基および／またはその塩基と反応しうる官能基を少なくとも 2 個有する架橋剤で表面架橋して本発明の吸収剤組成物とすることができる。このような表面架橋型の吸収剤組成物は、常圧下だけでなく荷重下においても吸収性能と吸収速度とに優れており、かつゲル強度も大きくなるので、本発明に好

適である。

表面架橋に使用する架橋剤としては、前記本発明の製造方法〔5〕において表面架橋する場合と同様のものが使用でき、使用量も同様である。

含水ゲル状態の(A)と(B2')との配合物中に、必要により添加剤や増量剤として、残存モノマー低減剤(例えば、亜硫酸ナトリウム、過酸化水素など)、抗菌剤(例えば、第4級アンモニウム塩化合物、クロルヘキシジン化合物、金属塩系抗菌剤など)、防腐剤、芳香剤、消臭剤、着色剤、酸化防止剤、シリカ、ゼオライト等を添加することができる。これらの添加剤は含水ゲル状配合物の加熱乾燥工程中または加熱乾燥後に添加することもできる。

10

#### 〔形状及び粒度分布〕

本発明の吸収剤組成物〔1〕の好適な形状は粒子状であり、例えば、水溶液重合後、乾燥粉碎して得られる破砕状の粒子であっても、あるいは、逆相懸濁重合法により得られる球状のものであってもよい。

15 本発明の吸収剤組成物〔1〕の平均粒径は、通常200～600 $\mu\text{m}$ 、好ましくは250～550 $\mu\text{m}$ である。また、粒度分布は、通常1000 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ の範囲の含有量が90質量%以上、好ましくは95質量%以上である。

平均粒径が600 $\mu\text{m}$ を越える、あるいは1000 $\mu\text{m}$ を越える粗粒子が10質量%を越えて存在する場合、吸収速度が低下する傾向が生じてくる。一方、平均粒径が200 $\mu\text{m}$ 未満、あるいは100 $\mu\text{m}$ 未満の細粒子が10質量%を越えて存在する場合、粉体ハンドリング性や散布機による定量供給性の低下といった問題や、粉塵の発生が多くなって作業環境を悪化させるという問題が生じることがある。

#### 25 〔比表面積〕

本発明の吸収剤組成物〔1〕は、(B)が内蔵されていない(A)に対し、比表面積が10%以上向上していることを特徴としている。ここで、比表面積はBET法により測定した値であり、従って、(B)が内蔵されていない(A)の比表面積をBET法により測定した値に対し、本発明の吸収剤組成物の比表面積をBET

T法により測定した値は10%以上向上している。

また、本発明の吸収剤組成物〔1〕における粒径150～500 $\mu$ mのものの比表面積は、BET法により測定して、0.1m<sup>2</sup>/g以上、特に0.15m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。

5

#### 〔かさ密度〕

本発明の吸収剤組成物〔1〕のかさ密度は、通常0.1～0.7g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.1～0.55g/cm<sup>3</sup>、特に0.2～0.5g/cm<sup>3</sup>である。0.7g/cm<sup>3</sup>を越えると質量当りの表面積の増加効果が不十分である。尚、

10 かさ密度はJIS K3362に基づいて測定した値である。

#### 〔吸収速度、加圧吸収量〕

本発明の吸収剤組成物〔1〕は、上記のように比表面積が改善されたものであるため、(B)が内蔵されていない(A)の生理食塩水の吸収速度(一定量を吸収

15 する時間)に対して吸収速度が改善されており、吸収速度の改善の程度は好ましくは時間で80%以下である。

即ち、(B)が内蔵されていない(A)の生理食塩水の吸収速度(一定量を吸収する時間)に対し、本発明の吸収剤組成物〔1〕の生理食塩水の吸収速度(一定量を吸収する時間)は、好ましくは80%以下に短縮される。

20 本発明の吸収剤組成物〔1〕の生理食塩水の吸収速度は、好ましくは25秒以下、特に20秒以下であり、このような吸収速度を有すると、紙おむつなどの衛生用品に使用した場合は、ドライ感の向上や漏れの低減に効果的である。

特に、表面架橋して得られる本発明の吸収剤組成物〔1〕は、加圧吸収量が向上し、生理食塩水に対する吸収速度を好ましくは25秒以下、特に好ましくは2

25 0秒以下とし、かつ生理食塩水に対する20g/cm<sup>2</sup>条件での加圧吸収量を好ましくは25g/g以上、特に28g/g以上とすることができ、紙おむつなどの衛生用品に使用した場合、ドライ感が更に向上し、漏れも更に減少できてより効果的である。

なお、吸収速度及び加圧吸収量は後述する方法で測定される値である。

## 〔界面活性剤処理〕

本発明の吸収剤組成物〔2〕は前記吸収剤組成物〔1〕の表面に更に界面活性剤（C）が付与されてなるものである。

- 5 従って、本発明の吸収剤組成物〔2〕の形状及び粒度分布、比表面積、かさ密度等の物性値は基本的に吸収剤組成物〔1〕と同じであり、組成物〔1〕の吸収速度が早い特性は維持されたものである。

- 10 界面活性剤（C）の種類については特に限定はなく、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤のいずれもが使用できる。

- 15 非イオン界面活性剤の例としては、アルキルフェノール類、脂肪族アルコール類、カルボン酸類、脂肪族アミン類、脂肪酸アミド類、ヒドロキシ変性もしくはアミン変性ポリシロキサンなどの活性水素含有化合物にエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加（エチレンオキシドとプロピレンオキシドの併用の場合はランダムまたはブロック付加）した化合物、脂肪酸類で部分的にエステル化された多価アルコール類などから選ばれる1種以上が挙げられる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。

◎エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドでアルコキシル化された、C8～C24のアルキルフェノール類。

- 20 ◎同様にアルコキシル化された、C10～C24の脂肪族アルコール類。

◎同様にアルコキシル化された、C10～C24の脂肪酸類。

◎同様にアルコキシル化された、C10～C24の脂肪族アミン類。

◎同様にアルコキシル化された、C10～C24の脂肪酸アミド類。

◎ポリオキシエチレン変性シリコンオイル。

- 25 ◎C10～C24の脂肪酸類で部分的にエステル化された、C3～C6の多価アルコール類、またはこの部分エステル化物に2～20モルのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドをさらに付加した化合物。

アニオン性界面活性剤の例としては、（C8～C24）-アルキルスルホン酸のアルカリ金属塩、（C8～C24）-アルキルスルファートのアルカリ金属塩またはト

5 リアルカノールアンモニウム塩、スルホコハク酸ジエステル類、スルホコハク酸モノエステル類、(C8~C24)ーアルキルアリールスルホン酸、アルキルフェノールまたは脂肪族アルコールにエチレンオキシドが付加した生成物の硫酸ハーフエステル類などが挙げられる。これらのアニオン性界面活性剤は2種以上を併用

10 カチオン性界面活性剤の例としては、脂肪族高級アミン(ラウリルアミン、ステアリルアミン等)の無機酸(塩酸等)塩または有機酸(酢酸、儀酸等)塩、低級アミン類の高級脂肪酸(ステアリン酸、オレイン酸等)、ソロミンA型カオチン界面活性剤、サバミンA型カオチン界面活性剤、長鎖(C10~C22)アルキルを有する第4級アンモニウム塩(長鎖アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロ

15 ライド等)、脂肪族アミンのアルキレンオキシド(エチレンオキシド等)付加物の無機酸または有機酸塩等が挙げられる。両性界面活性剤の例としては、同じ分子に少なくとも1つのカチオン性基(例えば、第4アンモニウム基)とアニオン性基(例えば、カルボキシレート基、スルファート基)を有する化合物が挙げられ、

20 より具体的には、ジメチルカルボキシメチルー脂肪酸ーアルキルアミドアンモニウムベタイン類、3-(3-脂肪酸アミドープロピル)ジメチルアンモニウムー2-ヒドロキシプロパンスルホナート類などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、HLB(グリフィン)が3以上、特に8~14の非イオン界面活性剤である。ここでHLBとは、界面活性剤の親水性と親油性とのバランスを表す指標であり、官能基の種類や数、あるいはアルキレンオキサ

25 イドの付加モル数や分子量でコントロールできる。

本発明の吸収剤組成物[2]は、例えば前記[3]又は[4]項記載の製造方法で得られる吸収剤組成物[1]の表面に、さらに界面活性剤(C)を付与することにより得られる。

25 界面活性剤(C)の量は、吸収剤組成物[1]に対して質量基準で通常0.1~5%、好ましくは0.1~3%、特に0.2~2%である。(C)の量が0.1%未満の場合、(C)による処理効果が乏しく、得られる組成物と血液との親和性の向上がほとんど望めないことから、血液に対する吸収速度に優れた組成物が得られない場合がある。一方、(C)の量が5%を越える場合、吸収速度の向上には効

果があるが、得られる組成物の粉体流動性が悪化し、粉体ハンドリング性の面で問題を生じることがあり好ましくない。

5 吸収剤組成物〔１〕の表面に界面活性剤（Ｃ）を付与することにより、表面に界面活性剤（Ｃ）が付着し、更に界面活性剤に浸透性があれば組成物内部へ浸透する。

吸収剤組成物〔１〕に界面活性剤（Ｃ）を付与する方法は特に限定されるものではなく、例えば、通常の混合装置を用い吸収剤組成物に界面活性剤（Ｃ）を混合する。界面活性剤（Ｃ）は、そのものでも水や水性液に希釈されたものでもよい。

10 具体的な装置の例としては、Ｖ型混合機、リボンブレンダー、タービュラーザ一、万能混合機、ナウターミキサー、流動層式混合機、スプレー混合機、ラインブレンダー、コンティニュアスミキサー、パンバリーミキサー、モルタルミキサーなどが挙げられる。これらは複数個を組み合わせて使用することもできる。

#### 15 〔羊血に対する吸収速度〕

本発明の組成物〔２〕は、羊血に対する吸収速度が通常３０秒以下、好ましくは２５秒以下であり、かつ羊血中で３０分間膨潤後の保水量が通常２０ｇ／ｇ以上、好ましくは２３ｇ／ｇ以上である。

20 本発明の組成物〔２〕はこのような血液に対する吸収特性（吸収速度及び保水量）のバランスがあるものであるため、各種の吸収性物品（例えば、生理用ナプキン、パンティーライナー、タンポン、手術用アンダーパッド、産褥用マット、創傷保護用ドレッシング材など）、特に生理用ナプキンに適用した場合、従来の吸水性樹脂に比べて表面ドライ感の向上や漏れの低減、保水量アップに効果的である。

25 また、本発明の組成物〔２〕が表面架橋されたものの場合は、羊血に対する荷重下での吸収量がさらに向上し、２０ｇ／ｃｍ<sup>２</sup>荷重下での吸収量を２０ｇ／ｇ以上とすることが可能である。

羊血に対する吸収速度、羊血中で３０分間膨潤後の保水量、羊血に対する荷重下吸収量、ナプキンの表面ドライ感およびナプキンの保水量は後記の方法で測定

される値である。

なお、従来から吸水性樹脂の血液に対する吸収性能を評価する際に人工の疑似血液（例えば、塩化ナトリウム約 0.9%、炭酸水素ナトリウム約 0.4%、グリセリン約 30%、カルボキシメチルセルロースナトリウム約 0.18% 含有し、必要により界面活性剤や着色剤を添加した水溶液など）が使用されてきたが、この疑似血液による吸収挙動と実際の血液（人血、経血、牛血、羊血など）に対する吸収挙動とは大きく異なることから、血液に対する吸収性能を調べるには実際の血液を使用する必要がある。

なぜなら、実際の血液中には血球やヘモグロビン、細胞質、タンパク成分などの高分子有機物質が約 45 容量% も含まれているからである。

#### 〔吸収性物品〕

本発明の吸収性物品は、本発明の吸収剤組成物〔1〕又は〔2〕及び繊維状物からなる吸収層が、透水性部分を有する表面保護シートに包まれてなるものである。表面保護シートは、例えば、大人用や子供用の紙オムツ、生理用品等の場合は、使用形態からみて、通常外側表面の不透水性シートと、内側表面の透水性シートからなり、この両シート間に該吸収層が包み込まれ、両シート端部が接合されて吸水性物品が形成される。両シート間の該吸収層とともに、必要により、吸水紙、液拡散シートなども併用される。

この吸収層に用いる繊維状物は、パルプ、合成繊維、半合成繊維、天然繊維等従来公知のものが挙げられ特に制限はない。繊維状物の太さ、長さ等も特に制限はない。

#### 実施例

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に定めない限り%は質量%を示すものである。

吸水性樹脂、吸収剤組成物及びナプキンの以下の 1) ~ 10) の測定項目について、測定方法を以下に示す。



## 〔測定項目〕

吸水性樹脂及び吸収剤組成物：

1) 比表面積

吸収剤組成物：

- 5     2) 0.9%食塩水に対する吸収速度
- 3) 0.9%食塩水に対する加圧吸収量
- 4) 0.9%食塩水に対する保水量
- 5) 羊血に対する吸収速度
- 6) 羊血に対する保水量
- 10    7) 羊血に対する荷重下吸収量
- ナブキン：
- 8) 羊血に対する吸収速度
- 9) 羊血の拡散面積
- 10) 羊血拡散後の表面ドライ感
- 15    11) 羊血に対する保水量

## 〔測定方法〕

1) 比表面積の測定法：

- 20     ユアサアイオニスク株式会社製（カンソープQS-19）を用いて、B.E.T1点法で測定した。測定条件は、測定ガスが $\text{He/Kr} = 99.1/0.1 \text{ vol } 1\%$ 、検量ガスが $\text{N}_2$ 、セルは標準セルで行った。測定に用いた吸水性樹脂あるいは吸収剤サンプルは、予め30～100メッシュに調整した。

2) 吸収剤組成物の吸収速度の測定法：

- 25     JIS標準フルイで30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤組成物2.00gを試料として用意する。

0.9質量%の食塩水50gをマグネット（中央部の直径 $\phi 8 \text{ mm}$ 、両端の直径 $\phi 7 \text{ mm}$ 、長さ30mmで、フッ素樹脂でコーティングされた中太のもの）の入ったビーカー（容量100mlで底が平らなもの）に入れ、ビーカーをマグネチックスターラー中央部に載せる。

マグネチックスターラーの回転数を毎分  $600 \pm 30$  回転に調節し、食塩水が安定した渦を形成していることを確認する。

試料をできるだけビーカーの内壁面付近でかつ壁面に接触させない位置にすばやく添加した後、タイマーによる計測を開始する。ここまでは J I S K 7 2 2 4 に基づく操作である。

渦が消滅して液面が水平になった時点を終点とし、終点までに要した時間を秒の単位まで測定して吸収速度とした。

### 3) 吸収剤組成物の加圧吸収量の測定法：

250メッシュのナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ（内径  $\phi 30$  mm、高さ 60 mm）内に、J I S 標準フルイで 30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤組成物試料 0.10 g 入れて平坦に均す。

この吸収剤組成物の上に  $20 \text{ g/cm}^2$  の荷重となるように外径  $\phi 30$  mm の分銅を乗せる。0.9質量%食塩水 60 ml の入ったシャーレ（直径  $\phi 12$  cm）の中に吸収剤組成物が入ったプラスチックチューブをナイロン網側を下面にして静置する。吸収剤組成物が 0.9%食塩水を吸収して増加した質量を 5 分後及び 60 分後に測定した。

5 分後の測定値の 10 倍値を 0.9%食塩水に対する初期加圧吸収量、60 分後の測定値の 10 倍値を 0.9%食塩水に対する加圧吸収量とした。

### 4) 吸収剤組成物の保水量の測定法：

250メッシュのナイロン網で作成したティーバッグ（縦 20 cm、横 10 cm）に J I S 標準フルイで 30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤組成物試料 1.00 g を入れ、0.9質量%の食塩水 500 ml 中に 60 分間浸漬して吸収させた後、15 分間吊して水切りしてから、さらに遠心脱水機にて 150 G の遠心力で 90 秒間脱水し、増加質量を測定して 0.9質量%の食塩水に対する保水量とした。

### 5) 吸収剤組成物の羊血に対する吸収速度の測定法：

J I S 標準フルイで 30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤組成物 10 g を試料として用意する。シャーレ（直径  $\phi 12$  cm）に試料 20 g を入れて平坦にならし、中央に羊血（3.8%のクエン酸含有：東和純薬製）5 g を注入する。

注入開始から、羊血が完全に吸収されるまでの時間を測定して、吸収速度とした。

6) 吸収剤組成物の羊血に対する保水量の測定法：

250メッシュのナイロン網で作成したティーバッグ（縦20cm、横10cm）にJIS標準フルイで30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤組成物試料1.0gを入れ、羊血中に30分間浸漬して吸収膨潤させた後、15分間吊して水切りしてから、さらに遠心脱水機にて250Gの遠心力で2分間脱水し、増加質量を測定する。この増加重量を羊血に対する保水量とした。

7) 吸収剤組成物の羊血に対する荷重下吸収量の測定法：

250メッシュのナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ（内径φ30mm、高さ60mm）内に、JIS標準フルイで30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤組成物試料0.1g入れて平坦にならす。

この試料の上に20g/cm<sup>2</sup>の荷重となるように外径φ30mmの分銅を乗せる。羊血50gの入ったシャーレ（直径φ12cm）の中に試料の入ったプラスチックチューブをナイロン網側を下面にして静置する。試料が羊血を吸収して増加した質量を30分後に測定する。この測定値の10倍値を羊血に対する荷重下吸収量とした。

8) ナブキンの吸収速度の測定法：

坪量100g/m<sup>2</sup>のフラッフバルブ層を6cm×15cmの大きさに裁断し、その上に吸収剤組成物試料0.4gを均一に散布する。さらに同じ坪量、同じ大きさのフラッフバルブ層をかさね、10kg/cm<sup>2</sup>で30秒間金網上でプレスして吸収体層を作成する。

この吸収体層より大きめの防漏フィルムを下面に、レーヨン製不織布を上面に配置し、周辺を吸収体層に沿ってヒートシールしてモデルナブキンを作成する。

モデルナブキンの吸収体層と同じ面積の亚克力板の中央に直径12mmの穴をあけ、穴の上に内径12mmの円筒（長さ10cm）を固定した注入板を用意する。この注入板をモデルナブキンの上に配置し、さらに20gの荷重を均等にのせ、円筒から羊血5gを注入し、5g全量が吸収されるまでの時間を測定する。これを3回測定し、平均値を吸収速度とした。

9) ナブキンの拡散面積の測定法：

吸収速度測定後に、羊血が吸収体層に吸収されて広がった面積を求め、3回測定の平均値を拡散面積とした。

10) ナブキンの表面ドライ感の測定法：

5 拡散面積測定後に、モデルナブキン表面のドライ感を5名のパネラーで指触判定する。この操作を3回繰り返し、これらの平均を下記の基準で評価した。

◎：ドライ感良好。

○：若干湿っぽい感じがするが、実用上問題のないレベル。

△：液の滲み出しは少ないが、ベトツキを感じる。

×：液の滲み出しが多く、ベトベトしている。

10 11) ナブキンの保水量の測定法：

モデルナブキンを過剰の羊血中に5分間浸して吸収させる。その後、表面不織布側を外向きにして重力250Gで2分間遠心脱水し、増加重量を求め、小数点1桁目を四捨五入した値を保水量とした。

15 (実施例1)

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム77g、アクリル酸22.8g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.2gおよび脱イオン水295gを仕込み、撹拌、混合しながら内容物の温度を3℃に保った。

20 内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液2.8gを添加・混合して重合を開始させ、約5時間重合することにより含水ゲル状重合体(A1G)を得た。

25 含水ゲル状重合体(A1G)をインターナルミキサーで3~7mmの大きさに細断後に、エクспанセル091DE(真密度=0.03g/cm<sup>3</sup>;粒径50~80μm)の2%水分散液(B11)を100g添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、150℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機(井上金属工業製)で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、20~100メッシュの粒度に調整して吸収剤組成物(1)を得た。

一方、含水ゲル状重合体 (A 1 G) をインターナルミキサーで 3 ~ 7 mm の大きさに細断後、150℃、風速 2.0 m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、20 ~ 100 メッシュの粒度に調整することにより吸水性樹脂 (A 1) を得た。

- 5 吸水性樹脂 (A 1) と吸収剤組成物 (1) の比表面積を測定し、比表面積の増加率を計算した結果を表 1 に示す。又、吸収剤組成物 (1) の性能評価結果を表 2 に示す。

(実施例 2)

- 10 吸収剤組成物 (1) 100 g を高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10 % 水/メタノール混合溶液 (水/メタノール = 70/30) を 2 g 加えて混合した後、140℃で 30 分間加熱架橋することで表面架橋型の吸収剤組成物 (2) を得た。

- 15 一方、実施例 1 で得た吸水性樹脂 (A 1) 100 g を高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10 % 水/メタノール混合溶液 (水/メタノール = 70/30) を 2 g 加えて混合した後、140℃で 30 分間加熱架橋することで表面架橋型の吸水性樹脂 (A 2) を得た。

吸水性樹脂 (A 2) と吸収剤組成物 (2) との比表面積を測定し、比表面積の増加率を計算した結果を表 1 に示す。又、吸収剤組成物 (2) の性能評価結果を表 2 に示す。

- 20 (実施例 3, 4)

実施例 1 において、分散液 (B 11) の添加量を 25 g あるいは 250 g に代える以外は実施例 1 と同様にして得られた 20 ~ 100 メッシュの粒度の乾燥物 100 g を、実施例 2 と同様に表面架橋して、吸収剤組成物 (3) および吸収剤組成物 (4) を得た。

- 25 吸収剤組成物 (3)、(4) の比表面積を測定し、吸水性樹脂 (A 2) に対する比表面積の増加率を計算した結果を表 1 に示す。又、吸収剤組成物 (3)、(4) の性能評価結果を表 2 に示す。

(実施例 5, 6)

実施例 1 において、分散液 (B 11) に代えて、下記の分散液 (B 12) または (B

13) を同量使用する以外は実施例 1 と同様にし、かつ実施例 2 と同様に表面架橋して、吸収剤組成物 (5) および吸収剤組成物 (6) を得た。

◎分散液 (B12): エクспанセル 461DE (真密度 =  $0.06 \text{ g/cm}^3$ ; 粒径  $20 \sim 40 \mu\text{m}$ ) の 2% 水分散液。

5 ◎分散液 (B13): エクспанセル 551DE (真密度 =  $0.04 \text{ g/cm}^3$ ; 粒径  $30 \sim 50 \mu\text{m}$ ) の 2% 水分散液。

吸収剤組成物 (5)、(6) の比表面積を測定し、吸水性樹脂 (A2) に対する比表面積の増加率を計算した結果を表 1 に示す。また、吸収剤組成物 (5)、(6) の性能評価結果を表 2 に示す。

10 (実施例 7)

容量 1 リットルのガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム 77 g、アクリル酸 22.8 g、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.2 g および脱イオン水 293 g を仕込み、攪拌、混合しながら「エクспанセル 091DE」を 2 g 添加して内容物の温度を  $3^\circ\text{C}$  に保った。

15 内容物に窒素を流入して溶存酸素量を 1 ppm 以下とした後、過酸化水素の 1% 水溶液 1 g、アスコルビン酸の 0.2% 水溶液 1.2 g および 2, 2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの 2% 水溶液 2.8 g を添加・混合して重合を開始させ、約 5 時間重合することにより含水ゲル状重合体配合物 (AB1G) を得た。

20 含水ゲル状重合体配合物 (AB1G) をインターナルミキサーで細断した後、 $150^\circ\text{C}$ 、風速  $2.0 \text{ m/秒}$  の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

得られた乾燥物を粉碎し、 $20 \sim 100$  メッシュの粒度に調整した後、このもの  $100 \text{ g}$  を高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10% 水/メタノール混合溶液 (水/メタノール =  $70/30$ ) を 2 g 加えて混合し、 $140^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱架橋することで表面架橋型の吸収剤組成物 (7) を得た。

25 吸収剤組成物 (7) の比表面積を測定し、吸水性樹脂 (A2) に対する比表面積の増加率を計算した結果を表 1 に示す。又、吸収剤組成物 (7) の性能評価結果を表 2 に示す。

## (実施例 8)

容量 1 リットルのガラス製反応容器に、アクリル酸 81.8 g、N, N' -メチレンビスアクリルアミド 0.2 g および脱イオン水 241 g を仕込み、攪拌、混合しながら内容物の温度を 3°C に保った。

- 5 内容物に窒素を流入して溶存酸素量を 1 ppm 以下とした後、過酸化水素の 1% 水溶液 1 g、アスコルビン酸の 0.2% 水溶液 1.2 g および 2, 2' -アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの 2% 水溶液 2.8 g を添加・混合して重合を開始させ、約 5 時間重合することにより含水ゲル状重合体を得た。

- 10 この含水ゲル状重合体をインターナルミキサーで細断しながら、30% 水酸化ナトリウム水溶液 109.1 g を添加して混練することによりカルボン酸の 72 モル% が中和された含水ゲル状重合体 (A3G) を得た。

実施例 1 と同じ 2% 水分散液 (B11) 100 g を含水ゲル状重合体 (A3G) に添加し、インターナルミキサーで均一に混合した後、150°C、風速 2.0 m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

- 15 得られた乾燥物を粉砕し、20~100 メッシュの粒度に調整した後、このものの 100 g を高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10% 水/メタノール混合溶液 (水/メタノール=70/30) を 2 g 加えて混合し、140°C で 30 分間加熱架橋することで表面架橋型の吸収剤組成物 (8) を得た。

- 20 一方、含水ゲル状重合体 (A3G) をインターナルミキサーで均一に混合した後、150°C、風速 2.0 m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、20~100 メッシュの粒度に調整した後、このものの 100 g を高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10% 水/メタノール混合溶液 (水/メタノール=70/30) を 2 g 加えて混合し、140°C で 30 分間加熱架橋することで表面架橋型の吸水性樹脂 (A3) を得た。

25 吸水性樹脂 (A3) と吸収剤組成物 (8) の比表面積を測定し、比表面積の増加率を計算した結果を表 1 に示す。また、吸収剤組成物 (8) の性能評価結果を表 2 に示す。

## (比較例 1)

実施例 1 で得られた吸水性樹脂 (A 1) を比較の吸収剤組成物 (c 1) とし、その性能評価結果を表 2 に示す。

(比較例 2)

5 実施例 2 で得られた吸水性樹脂 (A 2) を比較の吸収剤組成物 (c 2) とし、その性能評価結果を表 2 に示す。

(比較例 3、4)

10 実施例 1 において、分散液 (B 11) の添加量を 2 g あるいは 600 g に代える以外は実施例 1 と同様にして得られた 20～100 メッシュの粒度の乾燥物 100 g を、実施例 2 と同様に表面架橋して、比較の吸収剤組成物 (c 3) および比較の吸収剤組成物 (c 4) を得た。

比較の吸収剤組成物 (c 3)、(c 4) の比表面積を測定し、吸水性樹脂 (A 2) に対する比表面積の増加率を計算した結果を表 1 に示す。

比較の吸収剤組成物 (c 3)、(c 4) の性能評価結果を表 2 に示す。

(比較例 5)

15 実施例 1 において、分散液 (B 11) に代えて、下記の分散液 (B 14) を同量使用する以外は実施例 1 と同様にして得られた 20～100 メッシュの粒度の乾燥物 100 g を、実施例 2 と同様に表面架橋して、比較の吸収剤組成物 (c 5) を得た。

20 比較の吸収剤組成物 (c 5) の比表面積を測定し、吸水性樹脂 (A 2) に対する比表面積の増加率を計算した結果を表 1 に示す。比較の吸収剤組成物 (c 5) の性能評価結果を表 2 に示す。

分散液 (B 14): マツモトマイクロスフェア MFL 80GTA (真密度 = 0.2 g/cm<sup>3</sup>; 粒径 20 μm、松本油脂製薬株式会社製) の 2% 水分散液。

(比較例 6)

25 実施例 1 で得られた含水ゲル状重合体 (A 1 G) をインターナルミキサーで 3～7 mm の大きさに細断した後、熱分解型の発泡剤である「ビニホール AZ-S」(分解温度 100℃、主成分: アソビスイソブチロニトリル、永和化成工業株式会社製) を (A 1 G) の固形分に対して 2% 添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、150℃、風速 2.0 m/秒の条件の通気型バンド乾燥



機)で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、20～100メッシュの粒度に調整した後、このもの100gを高速撹拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=70/30)を2g加えて混合し、140℃で30分間加熱架橋することで表面架橋型の比較の吸収剤組成物(c6)を得た。

比較の吸収剤組成物(c6)の比表面積を測定し、吸水性樹脂(A2)に対する比表面積の増加率を計算した結果を表1に示す。比較の吸収剤組成物(c6)の性能評価結果を表2に示す。

10 (表1)

	吸水性樹脂		吸収剤組成物		比表面積増加率 (s2-s1)/s1×100
	記号	比表面積 s1	記号	比表面積 s2	
実施例 1	(A1)	0.44	(1)	0.53	20.5
実施例 2	(A2)	0.42	(2)	0.51	21.4
実施例 3	(A2)	0.42	(3)	0.48	14.3
実施例 4	(A2)	0.42	(4)	0.71	69.0
実施例 5	(A2)	0.42	(5)	0.50	19.0
実施例 6	(A2)	0.42	(6)	0.52	23.8
実施例 7	(A2)	0.42	(7)	0.49	16.7
実施例 8	(A3)	0.43	(8)	0.53	23.3
比較例 3	(A2)	0.42	(c3)	0.43	2.4
比較例 4	(A2)	0.42	(c4)	1.12	166.7
比較例 5	(A2)	0.42	(c5)	0.44	4.8
比較例 6	(A2)	0.42	(c6)	0.46	9.5

(表2)

	吸収剤組成物	吸収速度 (秒)	初期加圧吸水量 (g/g)	加圧吸水量 (g/g)	保水量 (g/g)
実施例 1	(1)	17	14	17	53
実施例 2	(2)	15	24	33	41
実施例 3	(3)	19	23	34	41
実施例 4	(4)	11	27	33	41
実施例 5	(5)	18	23	34	41
実施例 6	(6)	17	25	33	41
実施例 7	(7)	16	24	33	41
実施例 8	(8)	16	26	36	44
比較例 1	(c1)	35	5	16	53
比較例 2	(c2)	34	18	33	41

比較例 3	(c3)	34	18	32	41
比較例 4	(c4)	23	14	26	39
比較例 5	(c5)	30	18	32	41
比較例 6	(c6)	27	16	24	34

## (実施例 9)

実施例 1 と同様にして含水ゲル状重合体 (A 1 G) を得た。

- 含水ゲル状重合体 (A 1 G) をインターナルミキサーで 3 ~ 7 mm の大きさに  
 5 細断後、「マツモトマイクロスフェア F-30」(膨張開始温度 85 ~ 90 °C、  
 最大膨張温度 130 ~ 140 °C、膨張倍率約 7.2 倍) の 20 % 水分散液 (B21)  
 を 10 g 添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、150 °C、  
 風速 2.0 m/秒の条件の通気型バンド乾燥機 (井上金属工業製) で乾燥した。

- 得られた乾燥物を粉碎し、20 ~ 100 メッシュの粒度に調整して吸収剤組成  
 10 物 (9) を得た。

吸収剤組成物 (9) の比表面積を測定し、吸水性樹脂 (A 1) に対する比表面  
 積の増加率を計算した結果を表 3 に示す。また、吸収剤組成物 (9) の性能評価  
 結果を表 4 に示す。

## (実施例 10)

- 15 吸収剤組成物 (9) 100 g を高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシ  
 ジルエーテルの 10 % 水/メタノール混合溶液 (水/メタノール = 70/30)  
 を 2 g 加えて混合した後、140 °C で 30 分間加熱架橋することで表面架橋型の  
 吸収剤組成物 (10) を得た。

- 20 吸収剤組成物 (10) の比表面積を測定し、表面架橋型の吸水性樹脂 (A 2)  
 に対する比表面積の増加率を計算した結果を表 3 に示す。又、吸収剤組成物 (1  
 0) の性能評価結果を表 4 に示す。

## (実施例 11, 12)

- 25 実施例 9 において、分散液 (B21) の添加量を各々 2.5 g、25 g に代える  
 以外は実施例 9 と同様にして得られた 20 ~ 100 メッシュの粒度の乾燥物 10  
 0 g を、実施例 10 と同様に表面架橋して、吸収剤組成物 (1.1)、吸収剤組成物  
 (1.2) を得た。

吸収剤組成物(11)、(12)の比表面積を測定し、表面架橋型の吸水性樹脂(A2)に対する比表面積の増加率を計算した結果を表3に示す。又、吸収剤組成物(11)、(12)の性能評価結果を表4に示す。

(実施例13, 14)

- 5 実施例9において、分散液(B21)に代えて、各々下記の分散液(B22)または(B23)を同量使用する以外は実施例9と同様にし、且つ実施例10と同様に表面架橋して吸収剤組成物(13)および吸収剤組成物(14)を得た。

10 分散液(B23):「マツモトマイクロスフェアF-40」(膨張開始温度100～105℃、最大膨張温度130～140℃、膨張倍率46倍)の20%水分散液。

分散液(B24):「マツモトマイクロスフェアF-20」(膨張開始温度80～85℃、最大膨張温度105～115℃、膨張倍率約43倍)の20%水分散液。

- 15 吸収剤組成物(13)、(14)の比表面積を測定し、表面架橋型の吸水性樹脂(A2)に対する比表面積の増加率を計算した結果を表3に示す。又、吸収剤組成物(13)、(14)の性能評価結果を表4に示す。

(実施例15)

- 20 容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム77g、アクリル酸22.8g、N, N'-メチレンビスアクリルアミド0.2gおよび脱イオン水293gを仕込み、撹拌、混合しながら「マツモトマイクロスフェアF-30」を2g添加して内容物の温度を3℃に保った。

- 25 内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2, 2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液2.8gを添加・混合して重合を開始させ、約5時間重合することにより含水ゲル状重合体配合物(AB2G)を得た。

含水ゲル状重合体配合物(AB2G)をインターナルミキサーで細断した後、150℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

得られた乾燥物を粉碎し、20～100メッシュの粒度に調整した後、このも

の 1.00 g を高速撹拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10% 水／メタノール混合溶液（水／メタノール＝70／30）を 2 g 加えて混合し、140℃で30分間加熱架橋することで表面架橋型の吸収剤組成物（15）を得た。

- 5 吸収剤組成物（15）の比表面積を測定し、表面架橋型の吸水性樹脂（A2）に対する比表面積の増加率を計算した結果を表3に示す。又、吸収剤組成物（15）の性能評価結果を表4に示す。

（実施例16）

- 10 実施例8と同様にしてカルボン酸の72モル％が中和された含水ゲル状重合体（A3G）を得た。

実施例9と同じ分散液（B21）10gを含水ゲル状重合体（A3G）に添加し、インターナルミキサーで均一に混合した後、150℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

- 15 得られた乾燥物を粉砕し、20～100メッシュの粒度に調整した後、このもの100gを高速撹拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水／メタノール混合溶液（水／メタノール＝70／30）を2g加えて混合し、140℃で30分間加熱架橋することで表面架橋型の吸収剤組成物（16）を得た。

- 20 吸収剤組成物（16）の比表面積を測定し、実施例8で得た表面架橋型の吸水性樹脂（A3）に対する比表面積の増加率を計算した結果を表3に示す。又、吸収剤組成物（16）の性能評価結果を表4に示す。

（比較例7，8）

- 25 実施例9において、分散液（B21）の添加量を各々0.2gあるいは60gに代える以外は実施例9と同様にして得られた20～100メッシュの粒度の乾燥物100gを、実施例10と同様に表面架橋して、比較の吸収剤組成物（c7）および比較の吸収剤組成物（c8）を得た。

比較の吸収剤組成物（c7）、（c8）の比表面積を測定し、表面架橋型の吸水性樹脂（A2）に対する比表面積の増加率を計算した結果を表3に示す。又、比較の吸収剤組成物（c7）、（c8）の性能評価結果を表4に示す。

(表 3)

	吸水性樹脂		吸水剤組成物		比表面積増加率 (s2-s1)/s1×100
	記号	比表面積 s1	記号	比表面積 s2	
実施例 9	(A1)	0.44	(9)	0.58	31.8
実施例 10	(A2)	0.42	(10)	0.57	35.7
実施例 11	(A2)	0.42	(11)	0.50	19.0
実施例 12	(A2)	0.42	(12)	0.72	60.0
実施例 13	(A2)	0.42	(13)	0.53	26.2
実施例 14	(A2)	0.42	(14)	0.54	28.6
実施例 15	(A2)	0.42	(15)	0.51	21.4
実施例 16	(A3)	0.43	(16)	0.60	39.5
比較例 7	(A2)	0.42	(c7)	0.44	4.8
比較例 8	(A2)	0.42	(c8)	1.10	162.2

5 (表 4)

	吸収剤組成物	吸収速度 (秒)	初期加圧吸収量 (g/g)	加圧吸収量 (g/g)	保水量 (g/g)
実施例 9	(9)	16	13	18	53
実施例 10	(10)	14	25	34	41
実施例 11	(11)	19	23	34	41
実施例 12	(12)	11	28	33	41
実施例 13	(13)	17	24	34	41
実施例 14	(14)	16	26	34	41
実施例 15	(15)	15	25	34	44
実施例 16	(16)	15	27	37	44
比較例 7	(c7)	34	19	32	41
比較例 8	(c8)	21	15	27	38

## (実施例 17)

実施例 9 と同様にして吸収剤組成物 (9) を得た。

この吸収剤組成物 (9) 100 g を V 型混合機 (容量 300 ml) に入れ、回  
 10 転させながら、ポリオキシエチレン変性シリコンオイル (「信越シリコン KF  
 -618」、信越化学製 ; HLB = 14)

0.1 g を添加して混合することにより本発明の吸収剤組成物 (17) を得た。

吸収剤組成物（１７）の性能評価結果を表５に示す。

（実施例１８）

実施例９で得た吸収剤組成物（９）１００ｇを用い、高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの５％水／メタノール混合溶液（水／メタノール＝７０／３０）を２．５ｇ加えて混合した後、１４０℃で３０分間加熱架橋することで表面架橋型の吸収剤組成物（１８'）を得た。

この吸収剤組成物（１８'）１００ｇをＶ型混合機（容量３００ｍｌ）に入れ、回転させながら、実施例１７と同じポリオキシエチレン変性シリコンオイル０．１ｇを添加して混合することにより本発明の吸収剤組成物（１８）を得た。吸収剤組成物（１８）の性能評価結果を表５に示す。

（実施例１９，２０）

実施例１１、１２と同様にして吸収剤組成物（１１）および吸収剤組成物（１２）を得た。

吸収剤組成物（１１）、（１２）の各１００ｇをＶ型混合機（容量３００ｍｌ）に入れ、回転させながら、実施例１７と同じポリオキシエチレン変性シリコンオイル０．１ｇを添加して混合することにより本発明の吸収剤組成物（１９）および（２０）を得た。これらの性能評価結果を表５に示す。

（実施例２１～２４）

実施例２、５と同様にして吸収剤組成物（２）、（５）を得た。又、実施例１３、１４と同様にして吸収剤組成物（１３）、（１４）を得た。

これらの吸収剤組成物（２）、（５）、（１３）、（１４）の各１００ｇをＶ型混合機（容量３００ｍｌ）に入れ、回転させながら、実施例１７と同じポリオキシエチレン変性シリコンオイル０．１ｇを添加して混合することにより本発明の吸収剤組成物（２１）～（２４）を得た。これらの性能評価結果を表５に示す。

（実施例２５～２８）

実施例１８において、ポリオキシエチレン変性シリコンオイルに代えて、下記の界面活性剤を同量使用する以外は実施例１８と同様にして本発明の吸収剤組成物（２５）～（２８）を得た。これらの性能評価結果を表５に示す。

吸収剤組成物（２５）に使用：ポリオキシエチレンラウリル・ミリスチルエーテル（「ノニポールソフトＳＳ－５０」三洋化成工業製；HLB＝１０．６）。

吸収剤組成物（２６）に使用：ポリオキシエチレンノニルフェノルエーテル（「ノニポール４０」三洋化成工業製；HLB＝８．９）。

- ５ 吸収剤組成物（２７）に使用：ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（「サンデッドＥＮ」三洋化成工業製；アニオン性界面活性剤）。

吸収剤組成物（２８）に使用：スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミド・２ナトリウム（「ビューライトＡ－５０００」三洋化成工業製；両性界面活性剤）。

#### 10 （実施例２９）

実施例１５と同様にして吸収剤組成物（１５）を得た。この吸収剤組成物（１５）１００ｇをＶ型混合機（容量３００ｍｌ）に入れ、回転させながら、実施例１７と同じポリオキシエチレン変性シリコンオイル０．１ｇを添加して混合することにより本発明の吸収剤組成物（２９）を得た。（２９）の性能評価結果を表５に示す。

#### （実施例３０）

実施例１６と同様にして吸収剤組成物（１６）を得た。この吸収剤組成物（１６）１００ｇをＶ型混合機（容量３００ｍｌ）に入れ、回転させながら、実施例１７と同じポリオキシエチレン変性シリコンオイル０．１ｇを添加して混合することにより本発明の吸収剤組成物（３０）を得た。組成物（３０）の性能評価結果を表５に示す。

（表５）吸収剤組成物のかさ密度および羊血による評価結果

実施例	吸収剤組成物	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	羊血に対する 吸収速度 (秒)	羊血中で３０分 膨潤後の保水量 (g/g)	羊血に対する 荷重下吸収量 (g/g)
17	(17)	0.44	28	31	12
18	(18)	0.42	10	29	27
19	(19)	0.55	18	30	28
20	(20)	0.28	9	29	25

21	(21)	0.49	12	30	27
22	(22)	0.48	15	29	27
23	(23)	0.46	21	28	26
24	(24)	0.54	23	28	26
25	(25)	0.44	12	29	28
26	(26)	0.45	15	28	27
27	(27)	0.46	13	27	26
28	(28)	0.44	10	27	28
29	(29)	0.48	10	29	27
30	(30)	0.43	8	30	30

## (比較例 9)

比較例 1 で得た比較の吸収剤組成物 (c 1) を比較の吸収剤組成物 (c 9) とし、かさ密度の測定および羊血による評価を行った結果を表 6 に示す。

## 5 比較例 10

比較例 2 で得た比較の吸収剤組成物 (c 2) を、比較の吸収剤組成物 (c 10) とし、かさ密度の測定および羊血による評価を行った結果を表 6 に示す。

## 比較例 11 ~ 16

実施例 9 で得た吸収剤組成物 (9)、実施例 18 で得た表面架橋型の吸収剤組成物 (18')、実施例 2、5 と同様にして得た吸収剤組成物 (2)、(5)、実施例 13、14 と同様にして得た吸収剤組成物 (13)、(14) を、各々比較の吸収剤組成物 (c 11) ~ (c 16) とし、これらの評価結果を表 6 に示す。

## 比較例 17

比較例 9 で得られた比較の吸収剤組成物 (c 9) 100 g を V 型混合機 (容量 300 ml) に入れ、回転させながら、実施例 17 と同じポリオキシエチレン変性シリコンオイル 0.1 g を添加して混合することにより比較の吸収剤組成物 (c 17) を得た。比較の吸収剤組成物 (c 17) の性能評価結果を表 6 に示す。

## 比較例 18

実施例 15 で得られた含水ゲル状重合体 (AB2G) をインターナルミキサーで 3 ~ 7 mm の大きさに細断後、150 °C、風速 2.0 m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、20 ~ 100 メッシュの粒度に調整する。この粒度調整された乾燥物を、さらに実施例 2 と同様、表面架橋す



ることにより比較の吸収剤組成物（c 1 8）を得た。比較の吸収剤組成物（c 1 8）の評価結果を表 6 に示す。

#### 比較例 1 9

実施例 1 で得られた含水ゲル状重合体（A 1 G）をインターナルミキサーで 3  
5 ～7 mm の大きさに細断した後、熱分解型の発泡剤である「ビニホル A Z - S」（分解温度 1 0 0℃、主成分：アソビスイソブチロニトリル、永和化成工業株式会社製）を（A 1 G）の固形分に対して 2 % 添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、1 5 0℃、風速 2 . 0 m / 秒の条件の通気型バンド乾燥機）で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、2 0 ～1 0 0 メッシュの粒度に調整  
10 して比較の吸収剤組成物（c 1 9）を得た。比較の吸収剤組成物（c 1 9）の評価結果を表 6 に示す。

（表 6） 比較の吸収剤のかさ密度および羊血による評価結果

比較例	比較の 吸収剤	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	羊血に対する 吸収速度 (秒)	羊血中で 3 0 分 膨張後の保水量 (g/g)	羊血に対する 荷重下吸収量 (g/g)
9	(c9)	0.71	180 以上	18	7
10	(c10)	0.68	72	23	22
11	(c11)	0.44	96	19	9
12	(c12)	0.43	47	25	26
13	(c13)	0.51	51	25	25
14	(c14)	0.48	60	25	25
15	(c15)	0.47	66	24	24
16	(c16)	0.53	68	24	24
17	(c17)	0.69	85	20	10
18	(c18)	0.47	50	24	25
19	(c19)	0.62	63	21	11

#### 15 （実施例 3 1 ～ 3 7）

実施例 1 7 ～ 2 0 で得られた吸収剤組成物（1 7）～（2 0）、実施例 2 3 で得られた吸収剤組成物（2 3）、実施例 2 5 で得られた吸収剤組成物（2 5）および実施例 2 9 で得られた吸収剤組成物（2 9）を使用してモデルナブキンを作成し、これらの性能を評価した結果を表 7 に示す。

(比較例 20～25)

- 比較例 9 で得られた比較の吸収剤組成物 (c 9)、比較例 11 で得られた比較の吸収剤組成物 (c 11)、比較例 15 で得られた比較の吸収剤組成物 (c 15) および比較例 17～19 で得られた比較の吸収剤組成物 (c 17)～(c 19) を使用して比較のモデルナブキンを作成し、これらの性能を評価した結果を表 7 に示す。

(表 7) モデルナブキンによる評価結果

	使用した 吸収剤	吸収速度 (秒)	保水量 (g)	拡散面積 (cm <sup>2</sup> )	表面の ドライ感
実施例 3 1	(17)	38	15	37	○
実施例 3 2	(18)	19	15	44	◎
実施例 3 3	(19)	24	16	41	○～◎
実施例 3 4	(20)	18	16	45	◎
実施例 3 5	(23)	23	15	42	○～◎
実施例 3 6	(25)	20	15	44	◎
実施例 3 7	(29)	18	17	45	◎
比較例 2 0	(c9)	66	8	26	×
比較例 2 1	(c11)	60	9	29	×
比較例 2 2	(c15)	53	12	35	×～△
比較例 2 3	(c17)	58	10	28	×
比較例 2 4	(c18)	49	12	36	△
比較例 2 5	(c19)	57	10	30	×

10

#### 産業上の利用可能性

本発明の吸収剤組成物および製造方法は次のような特徴および効果を有する。

①常圧下における吸収速度が速く、初期加圧吸収量(加圧下における吸収速度)にも優れることから、例えば衛生用品の吸収剤として使用した際、初期ドライ感の向上やモレの減少といった効果を発揮する。

15

②保水量及び加圧吸収量に優れる。

③通常の粒子径としても①、②の効果が発揮されることから、粉体のハンドリング性に優れる。且つ、微粒子の造粒物のように、機械的剪断力や摩擦によって微粒子を発生がほとんどない。

④通常の粒子径としても①、②の効果が発揮されることから、パルプ等の繊維状物と混合して吸収体とした場合、振動などの外力が加わっても繊維状物からの脱離がほとんどない。

⑤熱分解型の発泡剤による吸収速度の改善とは異なり、加熱乾燥時にラジカル等の生成がないことから、吸収性能に優れ、水可溶性成分量の少ない吸収剤組成物が得られる。

⑥吸水性樹脂の重合前から乾燥前までのいずれかの段階の含水ゲルに微小ファイバーを配合して加熱乾燥するという簡単な方法で吸収速度を改善することができる。

⑦界面活性剤で処理したものは、血液や経血に対する吸収速度が速く、保水量も優れることから、例えば衛生用品（特に生理用ナプキン）の吸収剤として使用した場合、表面ドライ感の向上やモレの減少に優れた効果を発揮する。又、その他の体液（尿、母乳、出産時の羊水など）に対しても優れた吸収性能と吸収速度を発揮する。

⑧界面活性剤で処理したものは、生理用ナプキンなどの吸収性物品に適用することにより、従来からの吸水性樹脂使用に比べて、吸収速度、拡散面積、表面ドライ感、保水量などに優れたナプキンが得られる。

上記効果を奏することから、本発明の吸収剤組成物は、各種の吸収性物品、例えば、使い捨て紙おむつ（子供用および大人用紙おむつ）、生理用ナプキン、失禁者用パッド、母乳パッド、手術用アンダーパッド、産褥マット、創傷保護用ドレッシング材などの衛生用品や医療用品に特に好適である。また、各種の吸収シート類（例えば、ベット尿吸収シート、鮮度保持シート、ドリップ吸収シート、水稻育苗シート、コンクリート養生シート、ケーブル類の水走り防止シートなど）にも好適に使用することができる。更に、吸収剤組成物の粉末を応用する用途（例えば、土壌保水剤、ヘドロ固化剤、廃血液や水性廃液などの固形化剤、尿ゲル化剤、電池の電解液ゲル化剤など）にも好適に使用できる。

### 請求の範囲

1. 吸水性樹脂（A）中に、微小フィラー（B）が内蔵された構造の吸収剤組成物であり、微小フィラー（B）が内蔵されていない吸水性樹脂（A）に対し、比表面積が10%以上向上していることを特徴とする吸収剤組成物。
- 5
2. 前記微小フィラー（B）が内蔵されていない吸水性樹脂（A）の生理食塩水の吸収速度（一定量を吸収する時間）に対して吸収速度が80%以下である、請求項1記載の吸収剤組成物。
- 10
3. 平均粒径200～600 $\mu\text{m}$ の粒子状の吸収剤組成物であり、粒径150～500 $\mu\text{m}$ のものの比表面積が、BET法により測定して、0.1 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項1または2に記載の吸収剤組成物。
- 15
4. 生理食塩水の吸収速度が25秒以下である、請求項1～3のいずれかに記載の吸収剤組成物。
5. 前記吸水性樹脂（A）と微小フィラー（B）との質量比が100:(0.05～10)である、請求項1～4のいずれかに記載の吸収剤組成物。
- 20
6. 前記微小フィラー（B）は真密度が0.1 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下でありかつ粒径が1～200 $\mu\text{m}$ の微小フィラー（B1）である、請求項1～5のいずれかに記載の吸収剤組成物。
- 25
7. 前記微小フィラー（B1）は、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル及びポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂材質の中空状フィラーである、請求項6に記載の吸収剤組成物。

8. 前記吸水性樹脂 (A) の含水ゲル中に前記微小フィラー (B1) が内蔵されたものを乾燥して得る、請求項 6 または 7 に記載の吸収剤組成物。

5 9. 前記吸水性樹脂 (A) の含水ゲル中に前記微小フィラー (B1) が内蔵されたものを乾燥粉碎して得られる粒子を表面架橋し、前記吸水性樹脂 (A) を表面架橋された粒子としてなる、請求項 6 ~ 8 の何れか記載の吸収剤組成物。

10 10. 前記微小フィラー (B) が粒径  $1 \sim 150 \mu\text{m}$  の熱膨張性中空フィラー (B2') が熱膨張してなる微小フィラー (B2) である、請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の吸収剤組成物。

11. 前記熱膨張性中空フィラー (B2') が空隙中にガスまたは揮発性物質を含有する微小中空樹脂である、請求項 10 に記載の吸収剤組成物。

15 12. 前記熱膨張性中空フィラー (B2') の熱膨張による体積膨張倍率が 10 倍以上である請求項 10 または 11 に記載の吸収剤組成物。

20 13. 前記熱膨張性中空フィラー (B2') が熱膨張開始温度  $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、最大膨張温度  $80 \sim 180^\circ\text{C}$  の性質を有する熱膨張性中空フィラーである、請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の吸収剤組成物。

25 14. 前記吸水性樹脂 (A) の含水ゲル中に前記熱膨張性中空フィラー (B2') が内蔵されたものを加熱乾燥してなる、請求項 10 ~ 13 の何れかに記載の吸収剤組成物。

15. 前記吸水性樹脂 (A) の含水ゲル中に前記吸水性樹脂 (B2') が内蔵されたものを加熱乾燥粉碎して得られる粒子を表面架橋し、前記吸水性樹脂 (A) を表面架橋された粒子としてなる、請求項 10 ~ 14 の何れか記載の吸収剤組成物。

16. 吸水性樹脂 (A) 中に、微小フィラー (B) が内蔵された構造であり、生理食塩水の吸収速度が25秒以下である吸収剤組成物。

5 17. かさ密度が  $0.1 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$  であり、平均粒径が  $200 \sim 600 \mu\text{m}$  の粒子状である請求項16に記載の吸収剤組成物。

18. 吸水性樹脂 (A) が、表面架橋構造を有する吸水性樹脂であり、生理食塩水の  $20 \text{ g/cm}^2$  条件での組成物の加圧吸収量が  $25 \text{ g/g}$  以上である、請求項16または17に記載の吸収剤組成物。

10

19. 請求項1～18の何れかに記載の吸収剤組成物の表面にさらに界面活性剤 (C) が付与されてなる吸収剤組成物。

15 20. 前記界面活性剤 (C) が HLB 8～14 の非イオン界面活性剤である、請求項19記載の吸収剤組成物。

21. 吸水性樹脂 (A) を主成分とし、かさ密度が  $0.1 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$  であり、平均粒径が  $200 \sim 600 \mu\text{m}$  の吸収性粒子の表面に、界面活性剤 (C) が付与されてなる吸収剤組成物であり、羊血に対する吸収速度が30秒以下であり、かつ羊血中で30分間膨潤後の保水量が  $20 \text{ g/g}$  以上である吸収剤組成物。

20

22. 吸水性樹脂 (A) を含水ゲル状重合体を経て製造する工程の乾燥前までに、真密度が  $0.1 \text{ g/cm}^3$  以下で、粒径が  $1 \sim 200 \mu\text{m}$  の微小フィラー (B1) を内蔵させて乾燥する吸収剤組成物の製造方法。

25

23. 吸水性樹脂 (A) を含水ゲル状重合体を経て製造する工程の乾燥前までに、粒径  $1 \sim 150 \mu\text{m}$  の熱膨張性中空フィラー (B2') を内蔵させて加熱乾燥し、吸水性樹脂 (A) 中に熱膨張性中空フィラー (B2') が熱膨張してなる微小フィラー (B2) を内蔵させる吸収剤組成物の製造方法。

24. 請求項22または23に記載の製造方法で得られる吸収剤組成物の粒子を表面架橋する吸収剤組成物の製造方法。

- 5 25. 請求項22～24のいずれかに記載の製造方法で得られる組成物の表面に、さらに界面活性剤（C）を付与する吸収剤組成物の製造方法。

26. 請求項1～21のいずれかに記載の吸収剤組成物及び繊維状物からなる吸収層が、透水性部分を有する表面保護シートに包まれてなる吸収性物品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03231

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> B01J20/26, A61L15/16, A61F13/15, C08L101/14, C08K7/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> B01J20/00-20/34, A61L15/16, A61F13/15, C08L101/14, C08K7/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 59-86657, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.),	1-6, 16-18,
Y	18 May, 1984 (18. 05. 84), Claims ; page 1, left column, lines 17 to 20 ; page 2, upper right column, lines 17 to 20 ; page 3, upper right column, line 10 to lower left column, line 17 (Family: none)	22, 26 19, 20, 25
X	JP, 63-267435, A (Kao Corp.), 4 November, 1988 (04. 11. 88), Claims ; page 1, right column, lines 9 to 15 ;	1-5, 16-18,
Y	page 2, lower left column, line 3 to lower right column, line 9 ; page 3, upper left column, line 5 to upper right column, line 4 & EP, 278601, A & CN, 8800333, A & DE, 3875749, G & CA, 1314698, C & ES, 2035259, T3	22, 26 19, 20, 25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search  
21 October, 1998 (21. 10. 98)

 Date of mailing of the international search report  
4 November, 1998 (04. 11. 98)

 Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03231

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-216706, A (Kimberly-Clark Corp.), 15 August, 1995 (15. 08. 95),	1, 2, 4-6, 16, 18, 26
Y	Claims ; page 6, right column, lines 36 to 41 & DE, 4447152, A & FR, 2714608, A & US, 5436066, A & CA, 2138197, A	19, 20, 25
X	JP, 8-289903, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 5 November, 1996 (05. 11. 96),	21
Y	Claims ; page 3, left column, lines 24 to 32, right column, lines 9 to 24 ; page 4, lines 19 to 25, right column, line 4 to page 5, line 31 & DE, 19604601, A & US, 5676660, A	19, 20, 25
A	JP, 56-89839, A (Zuiko Tekko K.K.), 21 July, 1981 (21. 07. 81), Claims (Family: none)	7-15, 23, 24
A	JP, 57-10334, A (Kao Soap Co., Ltd.), 19 January, 1982 (19. 01. 82), Claims & BE, 889321, A & GB, 2078527, A & FR, 2484829, A & DE, 3123113, A & US, 4364992, A	7-15, 23, 24

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03231

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>o</sup> B01J20/26、A61L15/16、A61F13/15、C08L101/14、C08K7/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>o</sup> B01J20/00-20/34、A61L15/16、A61F13/15、C08L101/14、C08K7/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998  
 日本国実用新案掲載公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 59-86657, A (日本触媒化学工業株式会社) 18. 5月. 1984 (18. 05. 84) 特許請求の範囲、第1頁左欄第17-20行、第2頁右上欄第17-20行、第3頁右上欄第10行-左下欄第17行 (ファミリーなし)	1-6, 16-18, 22, 26
Y		19, 20, 25
X	JP, 63-267435, A (花王株式会社) 4. 11月. 1988 (04. 11. 88) 特許請求の範囲、第1頁右欄第9-15行、第2頁左下欄第3行-右下欄第9行、第3頁左上欄第5行-右上欄第4行&EP, 278601, A&CN, 8800333, A&DE, 3875749, G&CA, 1314698, C&ES, 2035259, T3	1-5, 16-18, 22, 26
Y		19, 20, 25
X	JP, 7-216706, A (キンバリー クラーク コーポレーション) 15. 8月. 1995 (15. 08. 95) 特許請求の範囲、第6頁右欄第36-41行&DE, 4447152, A&FR, 2714608, A&US, 5436066, A&CA, 2138197, A	1, 2, 4-6, 16, 18, 26
Y		19, 20, 25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 98

国際調査報告の発送日

04.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 敬子

4 D

9345

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-289903, A (三洋化成工業株式会社) 5. 11月. 1996 (05. 11. 96) 特許 請求の範囲、第3頁左欄第24-32行、右欄第9-24行、第4頁第19-25 行、右欄第4行-第5頁第31行&DE, 19604601, A&US, 5676660, A	21
Y		19, 20, 25
A	JP, 56-89839, A (瑞光鉄工株式会社) 21. 7月. 1981 (21. 07. 81) 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	7-15, 23, 24
A	JP, 57-10334, A (花王石鹼株式会社) 19. 1月. 1982 (19. 01. 82) 特許請求 の範囲&BE, 889321, A&GB, 2078527, A&FR, 2484829, A&DE, 3123113, A&U S, 4364992, A	7-15, 23, 24